

RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2000160026 (A)

Publication date: 2000-06-13

Inventor(s): URAKAWA TOSHIYA; TOGASHI EIKI; SAKURABA TSUKASA

Applicant(s): MITSUI CHEMICALS INC

Classification:

- international: *B29C45/02; C08K3/00; C08K5/098; C08K5/21; C08L101/00; H01L23/29; H01L23/31; B29K101/10; B29K105/16; B29L31/34; B29C45/02; C08K3/00; C08K5/00; C08L101/00; H01L23/28; (IPC1-7): C08L101/00; B29C45/02; C08K3/00; C08K5/098; C08K5/21; H01L23/29; H01L23/31; B29K101/10; B29K105/16; B29L31/34*

- European:

Application number: JP19980335630 19981126

Priority number(s): JP19980335630 19981126

Abstract of JP 2000160026 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an injection moldable composition which is excellent in adhesion to a lead frame and in humidity resistance reliability, and suitable for sealing semiconductors by combination of a heat curing resin, a mineral filler and a metallic soap as a mold lubricant comprising calcium and stearic acid. **SOLUTION:** A combining amount of a thermoplastic resin is preferably 5-10 wt.% of the whole composition. A mineral filler includes silica powder which has an average particle size of 5-50 μm and the maximum particle size of 50-200 μm , silicon nitride powder and zeolite powder. The silica powder is most preferably used and spherical fused silica is used if the composition comprises much amount of the filler. The combining amount of the mineral filler is 60-90 wt.% of the whole resin composition.; As a mold lubricant, those which have a clear melting point of 100-180 deg.C are used. The combining amount of the mold lubricant is 0.03-1.0 wt.% of the whole resin composition. In addition, a curing agent and a curing accelerator is preferably added.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-160026
(P2000-160026A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 2 0 6
B 2 9 C 45/02		B 2 9 C 45/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 M 1 0 9
5/098		5/098	
5/21		5/21	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-335630	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成10年11月26日 (1998.11.26)	(72) 発明者	浦川 俊也 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	富樫 栄樹 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	桜庭 司 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】優れたリードフレームとの接着性および耐湿信頼性を有する樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】熱硬化性樹脂、無機質充填材および離型剤としてカルシウム元素とステアリン酸とからなる金属石鹸を含む樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱硬化性樹脂、無機質充填材、および離型剤としてカルシウム元素とステアリン酸とからなる金属石鹸を含むことを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】カルシウム元素とステアリン酸とからなる金属石鹸を全樹脂組成物中に0.03～1.00重量%含む請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】カルシウム元素とステアリン酸とからなる金属石鹸の透明融点が100～180℃である請求項1、2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】硬化剤および硬化促進剤を更に含み射出成形が可能な請求項1～3に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】半導体封止用である請求項1～4に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リードフレームとの接着性及び耐湿信頼性に優れた樹脂組成物に関するものであり、特に半導体封止に適した射出成形可能な熱硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】トランジスター、コンデンサー、ダイオード、IC、LSI等の半導体封止用樹脂組成物（以下、樹脂組成物という）としてはエポキシ樹脂組成物が主として採用され、その中で離型剤成分としては高分子脂肪酸、高分子脂肪酸エステル、その他高分子脂肪酸化合物が成形性、信頼性、量産性等の面から採用されている。しかし、昨今における電子機器の小型化、軽量化、低価格化の市場動向の中で、樹脂組成物には生産性向上として短時間の成形と歩留まり向上が求められている。

【0003】成形時間を短縮するためには、一般的に硬化性の向上という手段がとられているが、その結果として増粘速度が大きくなり流動性が低下し、フレームと封止樹脂との濡れ性が低下するために密着性が低下し、結果として耐湿信頼性が低下してしまう。そこで、この対策として離型剤の添加量を増加してその滑剤効果により流動性を高めるという方法が採られているが、この場合、流動性の向上と共に半導体装置内部の密着性が低下して界面剥離が生じ耐湿信頼性が低下してしまい、すなわち硬化性の向上と離型剤の添加量の増加だけでは未だ十分な性能を発揮できていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、各種の半導体装置への流動性、充填性、短時間成形性、金型離型性、リードフレームやチップとの接着性、耐湿信頼性を向上させることにつき種々の検討を行った結果、離型剤成分としてカルシウム元素と高級脂肪酸とからなる金属石鹸を用いることにより、上記特性が大きく向上することを見出し、本発明を完成した。

【0005】

【発明を解決するための手段】すなわち、本発明は次の樹脂組成物に関する。

（1）熱硬化性樹脂、無機質充填材、および離型剤としてカルシウム元素とステアリン酸とからなる金属石鹸を含むことを特徴とする樹脂組成物。

（2）カルシウム元素とステアリン酸とからなる金属石鹸を全樹脂組成物中に0.03～1.00重量%含む請求項1に記載の樹脂組成物。

（3）カルシウム元素とステアリン酸とからなる金属石鹸の透明融点が100～180℃である（1）（2）に記載の樹脂組成物。

（4）硬化剤および硬化促進剤を更に含み射出成形が可能な（1）～（3）に記載の熱硬化性樹脂組成物。

（5）半導体封止用である（1）～（4）に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【0006】以下に本発明を詳細に説明する。

＜熱硬化性樹脂＞本発明に用いられる熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ユリア樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられ、本発明は特にこれらに限定されるものではないが、本発明では特にエポキシ樹脂とフェノール樹脂が好ましく用いられる。又、これらの熱硬化性樹脂は単独で用いられても、混合して用いられても問題ない。

【0007】本発明において用いられるエポキシ樹脂は、1分子中にエポキシ基を2個以上有するものであれば特に限定されることなく用いることができ、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂などを挙げる事ができる。なかでも電子部品の封止用としては、耐熱性、耐湿性の観点から、クレゾールノボラック型およびビフェニル型などのエポキシ当量300以下のエポキシ樹脂が好ましく用いられ、2種以上のエポキシ樹脂を併用する事もできる。本発明において熱硬化性樹脂の樹脂組成物全体中の配合量は、好ましくは5～30重量%、特に好ましくは5～20重量%である。熱硬化性樹脂の割合が5～30重量%の範囲にあると、成形性および密着性に優れ、かつ線膨張係数が小さくなるという利点がある。

【0008】＜無機充填材＞本発明に用いられる無機質充填材としては、例えばタルク、フェライト、黒鉛、窒化珪素、マイカ、炭酸カルシウム、クレー、アルミナ、アルミナシリカ、破碎状シリカ、球状シリカ、ゼオライト、酸化亜鉛、カーボン、水酸化アルミニウム、アスベスト繊維、ガラス繊維、炭酸繊維、ガラスビーズ、シラスパルーン、シリカパルーンなどの粉末状、繊維状、パルーン状のものが挙げられるが、本発明では好ましくは平均粒径5～50μm、最大粒径50～200μmのシリカ粉末、窒化珪素粉末、ゼオライト粉末等が挙げられる。本発明では特に好ましくはシリカ粉末が用いられ、

充填量の多い配合では、球状の溶融シリカを用いるのが一般的である。これらの無機質充填材は単独であっても、混合して用いられても差し支えない。配合される全無機質充填材の配合量は、優れた成形性と信頼性を得るという観点から全樹脂組成物中に60～90重量%含有することが好ましい。

【0009】＜離型剤＞本発明に用いられるカルシウム元素と高級脂肪酸からなる金属石鹸とは、カルシウム元素と高級脂肪酸がエステルを形成している化合物を指し、高級脂肪酸としては例えばステアリン酸、モンタン酸等が挙げられ、これらに限定されるものではないが、最も好ましいのはステアリン酸である。また、この場合その透明融点が100～180℃のものがより好ましい。またこれらの高級脂肪酸は、単独であっても混合して用いても差し支えない。透明融点の測定法は、JIS-K0064（第1方法）に準ずる。離型剤の配合量は、全樹脂組成物中に好ましくは0.03～1.0重量%、より好ましくは0.05～0.8重量%である。離型剤の配合量が前記範囲内（全樹脂組成物中に0.03～1.0重量%）にあると、射出成形機シリンダー内における樹脂組成物の付着が少なく安定して成形が行え、また半導体封止半導体装置表面および半導体装置内部の各界面へのブリードが少なく、半導体装置内部の密着性、半田耐熱性耐湿信頼性に優れる。

【0010】又、本発明に用いられるカルシウム元素とステアリン酸とからなる金属石鹸の透明融点は、100～180℃のものが溶融しやすく、成形材料化する時材料が十分に分散されるため混練り性がよく、また成形時においてフレームに対する密着性、耐湿信頼性が優れた性能を発揮する。それ故成形時には滑剤効果が発揮され流動性、充填性、離型性、フレームに対する密着性、耐湿信頼性が向上する。

【0011】本発明の樹脂組成物は、熱硬化性樹脂、無機質充填材及び離型剤を配合して得ることができるが、好ましくは硬化剤、硬化促進剤を加える。

【0012】＜硬化剤＞硬化剤としては、上記熱硬化性樹脂と硬化反応するものであれば特に制限なく用いることができ、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、イソシアネート樹脂などを用いることができ、特にフェノール樹脂が好ましい。フェノール樹脂としては例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、アラルキルフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂などが挙げられる。硬化剤の配合量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して20～60重量部、好ましくは40～55重量部であり、化学当量比で表した場合、耐湿性および機械的特性の観点からエポキシ樹脂に

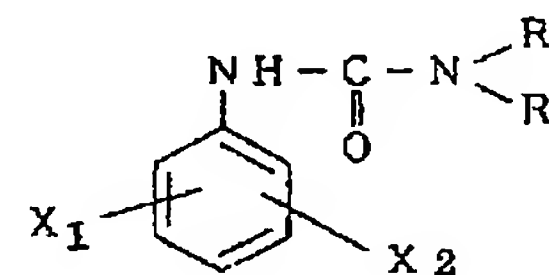
対する硬化剤の化学当量比が0.5～1.5、とくに0.7～1.3の範囲にあるのが好ましい。

【0013】＜硬化促進剤＞硬化促進剤としては、上記熱硬化性樹脂、特にエポキシ樹脂と硬化剤との架橋反応を促進し、かつ射出成形可能な熱安定性を与える潜在型の硬化促進剤が用いられる。その具体的な例としては、1,8-ジアザシクロ(5,4,0)ウンデセン-7フェノール塩、フェノールノボラック塩、炭酸塩などのDBU誘導体、ジシアンジアミドおよび式Ar-NH-CO-NR₂（Arは置換または非置換のアリール基、Rは同一または異なってもよいアルキル基）で表される尿素誘導体が挙げられるが、なかでも、物性に優れた本発明の射出可能なエポキシ樹脂組成物を得るためには、式Ar-NH-CO-NR₂（Arは置換または非置換のアリール基、Rは同一または異なってもよいアルキル基）で表される尿素誘導体を使用することが好ましい。

【0014】また本発明では、下記式(a)～(f)で表されるアルキル系尿素誘導体を硬化促進剤として用いることが好ましい。これら(a)～(f)の硬化促進剤を用いることにより、100℃近辺での安定性が大幅に向上し、その結果、射出成形機シリンダー内での熱安定性が向上する。

【化1】

(a)



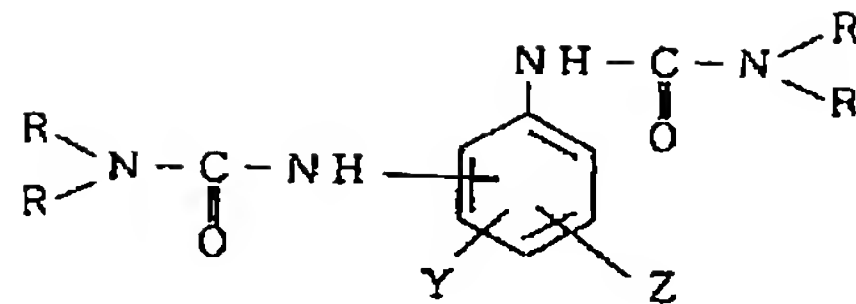
（式中、X₁、X₂は、水素、ハロゲン、アルキル基、好ましくは炭素数1～5の低級アルキル基、アルコキシ基、好ましくは炭素数1～5の低級アルコキシ基またはニトロ基であり、両者は同一でも異なってもよい、Rのそれぞれは同一または異なってもよいアルキル基であり、好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～5のアルキル基である。）

これに該当する化合物としては、例えば、3-フェニル-1,1-ジメチルウレア、3-(p-クロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア、3-(o-メチルフェニル)-1,1-ジメチルウレア、3-(p-メチルフェニル)-1,1-ジメチルウレア、3-(メトキシフェニル)-1,1-ジメチルウレア、3-(ニトロフェニル)-1,1-ジメチルウレアなどが挙げられる。

【0015】

【化2】

(b)



(式中、Y、Zは、水素、ハロゲンまたはアルキル基、好ましくは炭素数1～5の低級アルキル基であり、両者は同一でも異なってもよい。Rのそれぞれは同一または異なってもよい低級アルキル基である。)

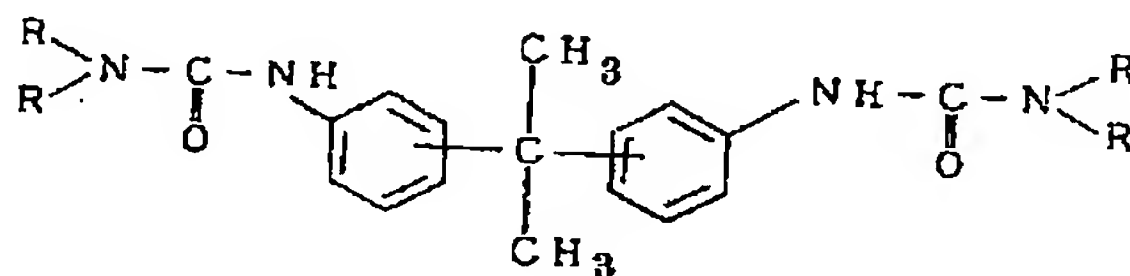
これに該当する化合物としては、1, 1' フェニレンビス

*スー(3, 3-ジメチルウレア)、1, 1'-(4-メチル-m-フェニレン)-ビス(3, 3-ジメチルウレア)などが挙げられる。

【0016】

【化3】

(c)

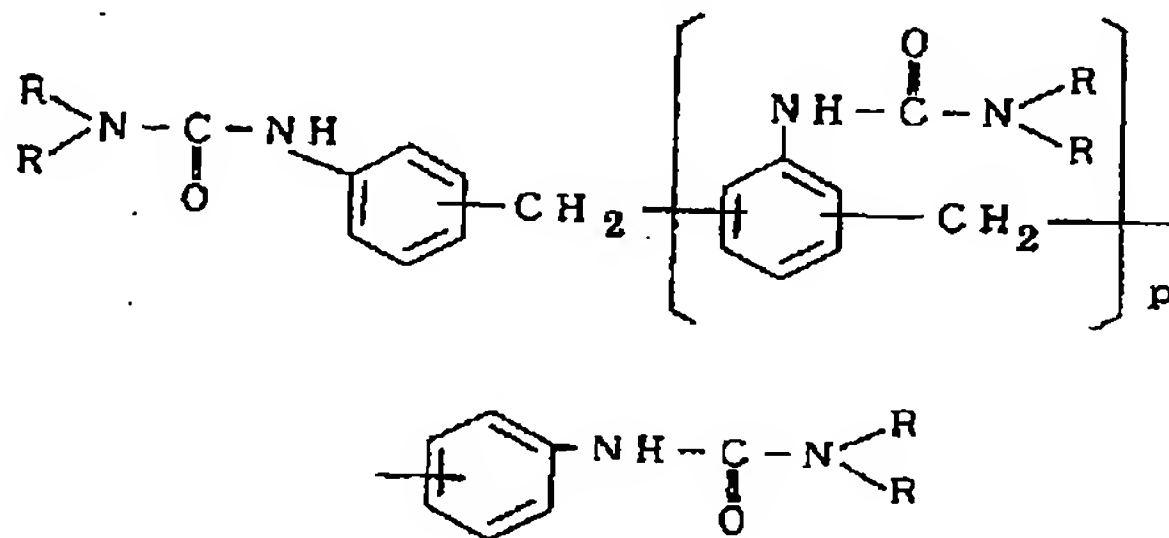


(式中、Rのそれぞれは同一または異なってもよい低級アルキル基である。)

※【0017】

※20 【化4】

(d)



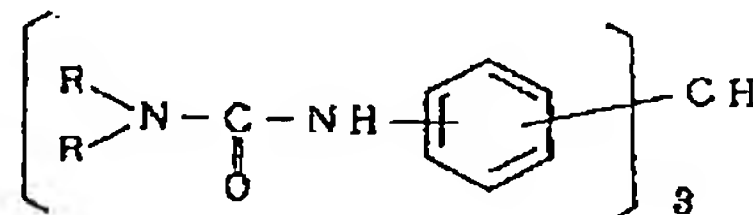
(式中、Pは0～5の整数、Rのそれぞれは同一または異なるアルキル基であり、好ましくは炭素

【0018】

数1～10、特に好ましくは炭素数1～5のアルキル基★

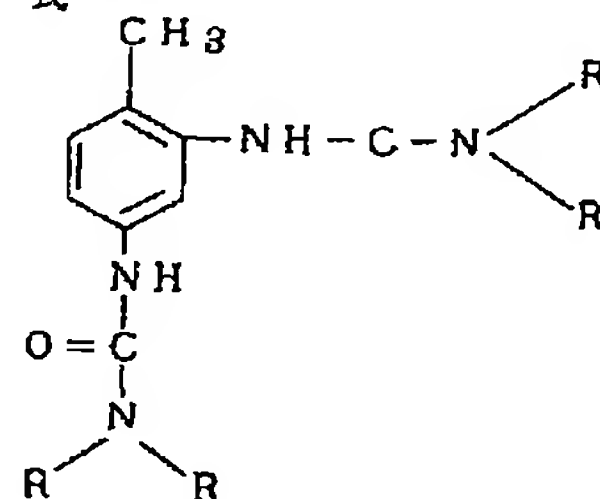
【化5】

(e)



または、式

(f)



(式中、Rのそれぞれは同一または異なってもよいアルキル基であり、好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～5のアルキル基である。)

【0019】上記式(a)～(f)におけるX₁、X₂およびRのアルキル基またはアルコキシ基としては、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基、またはそ

れに相当するアルコキシ基が好ましい。また式(f)に該当する化合物としては、2, 4-トリレンジイソシアネートのジメチルアミン付加物(上記式(f)においてRがメチル基の場合)が例示されるが、なかでもジメチルアミン付加物は、100℃近辺での安定性が大幅に向上し、本発明の射出成形に適した硬化特性を示すために

好ましく使用される。これらの硬化促進剤は、エポキシ樹脂100重量部に対して好ましくは3～20重量部、特に好ましくは5～10重量部の割合で配合される。

【0020】また潜在性を損なわないものであれば、成形サイクルアップならびに成形バリ発生量の提言という観点から、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリフェニルフォスフィン、トリ(p-メチルフェニル)フォスフィンなどの有機フォスフィン類を併用することが好ましい。

【0021】また本発明の樹脂組成物は、上記以外にも必要に応じて、シランカップリング剤、難燃剤、着色剤、低応力化剤等を配合しても差し支えない。これらの全材料を、加熱ニーダーや熱ロールにより加熱混練し、続いて冷却、粉碎することで目的とする樹脂組成物が得られる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の優れた効果を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0023】【実施例1】表1に示す割合で、全原料をヘンシェルミキサーにより混合した後、温度90℃でニーダー、ロール等で加熱混練し、更に冷却後粉碎して、封止材料とした。この材料を用いて、スパイラルフロー、ゲル化時間、離型性、充填性、連続成形性について測定した。更に密着性、耐湿信頼性の評価を行った。サンプルの成形は全て射出成形で、金型温度180℃、注入時間10秒、硬化時間60秒にて実施した。後硬化は180℃で3時間実施した。

【0024】下記の評価方法で評価した結果を表2に示す。

<評価方法>

(1) スパイラルフロー

内部がスパイラル状になった金型を用い、トランスファー成形にて金型温度150℃、実効圧力70kgf/cm²にて成形し、約180秒間硬化した時の金型内で流動した長さ。

(2) ゲル化時間

180℃の熱板上に樹脂を2g乗せ、スパチュラを用い

て約25mm角の大きさに広げて熱板に擦りつけた後、樹脂が硬化して熱板より剥がれる時間。

(3) 連続成形性

連続して60pQFPパッケージ(パッケージサイズ12×18mm、厚み1.5mm、チップサイズ8×8mm、ゲートサイズ0.3×0.3mm)の射出成形を5時間以上行えるかどうかで判断し、5時間以上行える場合を○、5時間以上行えない場合を×で示した。

(4) 密着性

10 60pQFPパッケージ(同上)を成形後、121℃、100%RHの環境下で48時間放置した後に超音波探傷機でパッケージを観察して、内部剥離が生じたパッケージ数の全パッケージ数に対する割合。

(5) 耐湿信頼性

60pQFPパッケージ(同上)を成形後、85℃、85%RHの環境下で24時間放置し、その後260℃の半田槽に10秒間浸漬した。次にこのパッケージに125℃、2.3気圧のPCT処理を行い、不良率が50%となる迄の処理時間で表現した。

20 (6) 総合判定

上記(1)～(5)を総合して評価し、射出成形半導体封止材料として好適なものを○、不適なものを×で示した。

【0025】【実施例2】実施例1において、カルナバワックスの配合量を4重量部、カルシウムステアレートの配合量を1重量部とした以外は、実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0026】【比較例1】実施例1において、カルシウムステアレートの配合量を0.6重量部とした以外は、実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0027】【比較例2】実施例1において、カルシウムステアレートの配合量を8重量部とした以外は、実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0028】【比較例3】実施例2において、カルナバワックスの配合量を5重量部、カルシウムステアレートの配合量を0重量部とした以外は、実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0029】

【表1】

【表1】

原料	配合量(重量部)				
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 *1	100	100	100	100	100
フェノールノボラック樹脂 *2	45	45	45	45	45
ブロム化エポキシ樹脂 *3	25	25	25	25	25
三酸化アンチモン	5	5	5	5	5
カーボンブラック	1	1	1	1	1
2,4-トリレンジイソシアネートのジメチルアミン付加物	4	4	4	4	4
溶融破碎シリカ	500	500	500	500	500
γ-グリシジルプロピルトリエトキシシラン	5	5	5	5	5
カルナバワックス		4			5
カルシウムステアレートGF-200 *4	3.5	1	0.6	8	

*1 軟化点75℃、エポキシ当量200

*2 軟化点80℃、水酸基当量104

*3 軟化点85℃、エポキシ当量275

*4 日本油脂製、透明融点150~165℃

【0030】

* * 【表2】

【表2】

評価	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
スパイラルフロー (cm)	90	100	75	110	105
ゲル化時間 (秒)	30	30	30	30	30
連続成形性	○	○	×	○	○
密着性 (%)	0	0	0	25	0
耐湿信頼性 (時間)	1000<	1000<	1000<	300	750
総合判定	○	○	×	×	△

【0031】

※り、優れたリードフレームとの接着性及び耐湿信頼性を

【発明の効果】本発明の樹脂組成物を用いることによ

※ 有する半導体装置を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 L 23/29

H 0 1 L 23/30

R

23/31

// B 2 9 K 101:10

105:16

B 2 9 L 31:34

F ターム(参考) 4F206 AA36 AB03 AB11 AH37 JA02
JB17 JF01 JF02
4J002 AA021 EG037 ET019 FD016
FD148 FD159 FD167 GQ05
4M109 AA01 EA02 EA11 EB09 EB12
EC01 EC09